

PCT/JP 99/02658

日 本 国 特 許 庁

08.06.99

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 8 年 1 2 月 2 5 日

REC'D 27 JUL 1999

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 0 年 特 許 願 第 3 6 9 9 6 9 号

WIPO PCT

出 願 人  
Applicant (s):

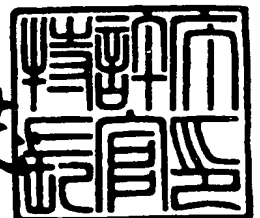
大阪瓦斯株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1 9 9 9 年 6 月 2 4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 4 5 0 1 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 3788JP

【提出日】 平成10年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/36

【発明の名称】 非水系二次電池

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2 株式会社関西  
                                新技術研究所内

    【氏名】 木下 肇

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2 株式会社関西  
                                新技術研究所内

    【氏名】 加藤 史郎

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2 株式会社関西  
                                新技術研究所内

    【氏名】 矢田 静邦

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株  
                                式会社内

    【氏名】 菊田 治夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000000284

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

    【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100109438

【弁理士】

【氏名又は名称】 大月 伸介

【選任した代理人】

【識別番号】 100109427

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 活人

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707382

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水系二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた扁平形状の非水系二次電池であって、

前記セパレータは、第1のセパレータと、前記第1のセパレータと異なる第2のセパレータとを備え、

前記第1のセパレータは、 $2.5 \text{ kg/cm}^2$ の圧力をセパレータの厚み方向に作用させたとき、前記第1のセパレータの厚みAが、 $0.02 \text{ mm}$ 以上 $0.15 \text{ mm}$ 以下であり、且つ、前記第1のセパレータの空隙率が40%以上であり、さらに、圧力( $\text{kg/cm}^2$ )を前記第1のセパレータの厚み方向に作用させたときの圧力( $\text{kg/cm}^2$ )に対する前記第1のセパレータの厚み(mm)の変化率の絶対値をB( $\text{mm}/(\text{kg/cm}^2)$ )としたとき、 $B/A=1$ となる圧力Fが、 $0.05 \text{ kg/cm}^2$ 以上 $1 \text{ kg/cm}^2$ 以下であり、

前記第2のセパレータは、厚さが $0.05 \text{ mm}$ 以下であり、孔径が $5 \mu\text{m}$ 以下であり、空隙率が25%以上である微孔膜であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 前記非水系二次電池は、その厚さが $12 \text{ mm}$ 未満の扁平形状であり、そのエネルギー容量が $30 \text{ Wh}$ 以上且つ体積エネルギー密度が $180 \text{ Wh/l}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池。

【請求項3】 前記扁平形状の表裏面の形状は、矩形であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水系二次電池。

【請求項4】 前記非水系二次電池の電池容器の板厚は、 $0.2 \text{ mm}$ 以上 $1 \text{ mm}$ 以下であることを特徴とする請求項1から3までのいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項5】 前記第1のセパレータは、不織布であることを特徴とする請求項1から4までのいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項6】 前記第1及び第2のセパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレンの少なくとも一種を主体とすることを特徴とする請求項1から5までのい

ずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項 7】 前記第 1 のセパレータの目付量は、 $5\text{ g/m}^2$ 以上 $30\text{ g/m}^2$ 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の非水系二次電池。

【請求項 8】 前記第 1 及び第 2 のセパレータは、張り合わされて一体化されることを特徴とする請求項 1 から 7 までのいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項 9】 前記第 1 のセパレータの材質は、前記第 2 のセパレータの材質と異なることを特徴とする請求項 8 に記載の非水系二次電池。

【請求項 10】 前記第 1 及び第 2 のセパレータの少なくとも一方は、ポリエチレンを含むことを特徴とする請求項 9 に記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系二次電池に関し、特に、蓄電システム用非水系二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、省資源を目指したエネルギーの有効利用及び地球環境問題の観点から、深夜電力貯蔵及び太陽光発電の電力貯蔵を目的とした家庭用分散型蓄電システム、電気自動車のための蓄電システム等が注目を集めている。例えば、特開平 6-86463 号公報には、エネルギー需要者に最適条件でエネルギーを供給できるシステムとして、発電所から供給される電気、ガスコージェネレーション、燃料電池、蓄電池等を組み合わせたトータルシステムが提案されている。このような蓄電システムに用いられる二次電池は、エネルギー容量が $10\text{ Wh}$ 以下の携帯機器用小型二次電池と異なり、容量が大きい大型のものが必要とされる。このため、上記の蓄電システムでは、複数の二次電池を直列に積層し、電圧が例えば $50\sim 400\text{ V}$ の組電池として用いるのが常であり、ほとんどの場合、鉛電池を用いていた。

【0003】

一方、携帯機器用小型二次電池の分野では、小型及び高容量のニーズに応える

べく、新型電池としてニッケル水素電池、リチウム二次電池の開発が進展し、 $180\text{Wh/l}$ 以上の体積エネルギー密度を有する電池が市販されている。特に、リチウムイオン電池は、 $350\text{Wh/l}$ を超える体積エネルギー密度の可能性を有すること、及び、安全性、サイクル特性等の信頼性が金属リチウムを負極に用いたリチウム二次電池に比べ優れることから、その市場を飛躍的に延ばしている。

## 【0004】

これを受け、蓄電システム用大型電池の分野においても、高エネルギー密度電池の候補として、リチウムイオン電池をターゲットとし、リチウム電池電力貯蔵技術研究組合（LIBES）等で精力的に開発が進められている。

## 【0005】

これら大型リチウムイオン電池のエネルギー容量は、 $100\text{Wh}$ から $400\text{Wh}$ 程度であり、体積エネルギー密度は、 $200\sim 300\text{Wh/l}$ と携帯機器用小型二次電池並のレベルに達している。その形状は、直径 $50\text{mm}\sim 70\text{mm}$ 、長さ $250\text{mm}\sim 450\text{mm}$ の円筒型、厚さ $35\text{mm}\sim 50\text{mm}$ の角形又は長円角形等の扁平角柱形が代表的なものである。

## 【0006】

また、薄型のリチウム二次電池については、薄型の外装に、例えば、金属とプラスチックをラミネートした厚さ $1\text{mm}$ 以下のフィルムを収納したフィルム電池（特開平5-159757号公報、特開平7-57788号公報等）、厚さ $2\text{mm}\sim 15\text{mm}$ 程度の小型角型電池（特開平8-195204号公報、特開平8-138727号公報、特開平9-213286号公報等）が知られている。これらのリチウム二次電池は、いずれも、その目的が携帯機器の小型化及び薄型化に対応するものであり、例えば携帯用パソコンの底面に収納できる厚さ数 $\text{mm}$ でJIS A4サイズ程度の面積を有する薄型電池も開示されているが（特開平5-283105号公報）、エネルギー容量が $10\text{Wh}$ 以下であるため、蓄電システム用二次電池としては容量が小さ過ぎる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記のリチウム電池用セパレータとしては、民生用リチウムイオン二次電池に用いられるポリプロピレン、ポリエチレン等の微孔膜と呼ばれる厚さ 0.02 mm ~ 0.05 mm のセパレータが代表的であり、一部では上記材料の不織布を用いようとする試みもある。

【0008】

一方、扁平形状の電池の場合、電池の厚みを薄くするに従い、電池表裏面積は大きくなり、電池内に収納される電極面を押さえ込む力が弱くなる。特に、蓄電システムに用いられる大型リチウム二次電池（エネルギー容量 30 Wh 以上）においては、その傾向が強く、例えば、100 Wh 級の厚さ 6 mm のリチウムイオン電池の場合、電池表裏面の大きさは、 $600\text{ cm}^2$ （片面）と非常に大きい。

【0009】

従って、電極面を押さえ込む力が弱い扁平形状の電池に上記のセパレータを用いた場合、充放電の繰り返しによるサイクル劣化が大きいという問題が残されていた。

【0010】

本発明の目的は、サイクル特性に優れた扁平形状の非水系二次電池を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記目的を達成するため、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えた扁平形状の非水系二次電池であって、前記セパレータは、第1のセパレータと、前記第1のセパレータと異なる第2のセパレータとを備え、前記第1のセパレータは、 $2.5\text{ kg/cm}^2$ の圧力をセパレータの厚み方向に作用させたとき、前記第1のセパレータの厚みAが、0.02 mm 以上 0.15 mm 以下であり、且つ、前記第1のセパレータの空隙率が40%以上であり、さらに、圧力（ $\text{kg/cm}^2$ ）を前記第1のセパレータの厚み方向に作用させたときの圧力（ $\text{kg/cm}^2$ ）に対する前記第1のセパレータの厚み（mm）の変化率の絶対値をB（ $\text{mm}/(\text{kg/cm}^2)$ ）としたとき、 $B/A=1$ となる圧力Fが、 $0.05\text{ kg/cm}^2$ 以上 $1\text{ kg/cm}^2$ 以下であり、前記第2の



セパレータは、厚さが0.05mm以下であり、孔径が5 $\mu$ m以下であり、空隙率が25%以上である微孔膜であることを特徴とする非水系二次電池を提供するものである。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態の非水系二次電池について図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の一実施の形態の扁平な矩形（ノート型）の蓄電システム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示す図であり、図2は、図1に示す電池の内部に収納される電極積層体の構成を示す側面図である。

## 【0013】

図1及び図2に示すように、本実施の形態の非水系二次電池は、上蓋1及び底容器2からなる電池ケース（電池容器）と、該電池ケースの中に収納されている複数の正極101a、負極101b、101c、及びセパレータ104からなる電極積層体とを備えている。本実施の形態のような扁平型非水系二次電池の場合、正極101a、負極101b（又は積層体の両外側に配置された負極101c）は、例えば、図2に示すように、セパレータ104を介して交互に配置されて積層されるが、本発明は、この配置に特に限定されず、積層数等は、必要とされる容量等に応じて種々の変更が可能である。

## 【0014】

各正極101aの正極集電体は、正極タブ103aを介して正極端子3に電氣的に接続され、同様に、各負極101b、101cの負極集電体は、負極タブ103bを介して負極端子4に電氣的に接続されている。正極端子3及び負極端子4は、電池ケースすなわち上蓋1と絶縁された状態で取り付けられている。上蓋1及び底容器2は、図1中の拡大図に示したA点で全周を溶接されている。上蓋1には、電池内部の内圧が上昇したときに解放するための安全弁5が設けられている。図1及び図2に示す非水系二次電池の形状は、例えば縦300mm×横210mm×厚さ6mmであり、正極101aに $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、負極101b、101cに炭素材料を用いるリチウム二次電池の場合、例えば、蓄電システムに用いることができる。

## 【0015】

正極 101a に用いられる正極活物質としては、リチウム系の正極材料であれば、特に限定されず、リチウム複合コバルト酸化物、リチウム複合ニッケル酸化物、リチウム複合マンガン酸化物、或いはこれらの混合物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系等を用いることができ、高電圧、高容量の電池が得られることから、好ましい。また、安全性を重視する場合、熱分解温度が高いマンガン酸化物が好ましい。このマンガン酸化物としては  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に代表されるリチウム複合マンガン酸化物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系、さらにはリチウム、酸素等を量論比よりも過剰にした  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が挙げられる。

## 【0016】

負極 101b、101c に用いられる負極活物質としては、リチウム系の負極材料であれば、特に限定されず、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料であることが、安全性、サイクル寿命などの信頼性が向上し好ましい。リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な材料としては、公知のリチウムイオン電池の負極材として使用されている黒鉛系物質、炭素系物質、錫酸化物系、ケイ素酸化物系等の金属酸化物、或いはポリアセン系有機半導体に代表される導電性高分子等が挙げられる。特に、安全性の観点から、150℃前後の発熱が小さいポリアセン系物質又はこれを含んだ材料が望ましい。

## 【0017】

本実施の形態の非水系二次電池の電解質としては、公知のリチウム塩を含む非水系電解質を使用することができ、正極材料、負極材料、充電電圧等の使用条件により適宜決定され、より具体的には  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  等のリチウム塩を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、γ-ブチラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、或いはこれら2種以上の混合溶媒等の有機溶媒に溶解したもの等が例示される。また、電解液の濃度は特に限定されるものではないが、一般的に  $0.5\text{mol/l}$  から  $2\text{mol/l}$  が実用的であり、該電解液は当然のことながら、水分が  $100\text{ppm}$  以下のものを用い

ることが好ましい。なお、本明細書で使用する非水系電解質とは、非水系電解液、有機電解液を含む概念を意味するものであり、また、ゲル状又は固体の電解質も含む概念を意味するものである。

## 【0018】

次に、セパレータ104についてさらに詳細に説明する。図3は、図1に示す非水系二次電池に用いられるセパレータの一例の側面図及び斜視図を示す図である。図3に示すように、セパレータ104は、例えば、第1のセパレータ104aと2枚の第2のセパレータ104bとからなり、第1のセパレータ104aの両面に第2のセパレータ104bが配置されている。なお、セパレータの構成は、上記の例に特に限定されず、異なる2種以上のセパレータで以下の条件を満たすものであれば同様に用いることができ、例えば、図4に示すように、第1のセパレータ104aと第2のセパレータ104bが各1枚配置されているものを用いてもよいし、図3に示す同種の第2のセパレータ104bに代えて異なる2種のセパレータを用いてもよいし、図3とは逆に第2のセパレータを中間に配置してその両側を第1のセパレータで挟んでもよい。

## 【0019】

次に、第1のセパレータについてさらに詳細に説明する。図5は、第1のセパレータの厚み方向に圧力をかけながら第1のセパレータの厚みを測定した結果を示す図である。なお、図5中、Xは、圧力に対するセパレータの厚み曲線の圧力Fにおける接線を示し、Yは、圧力に対するセパレータの厚み曲線を示す。

## 【0020】

まず、第1のセパレータに必要とされる条件として、 $2.500\text{ kg/cm}^2$ の圧力で第1のセパレータを加圧したとき、第1のセパレータの厚みAが $0.02\text{ mm}$ 以上 $0.15\text{ mm}$ 以下であり、好ましくは $0.02\text{ mm}$ 以上 $0.10\text{ mm}$ 以下である。加圧時の厚みAが $0.15\text{ mm}$ を越える場合、セパレータの厚みが大きすぎ、内部抵抗の増加又は電池内でセパレータが占める割合が大きくなり、十分な容量が得られないので好ましくない。一方、加圧時の厚みAが $0.02\text{ mm}$ 未満の場合、製造が困難であることから実用上好ましくない。

## 【0021】

また、図5に示すように、第1のセパレータは弾性を有しており、第1のセパレータの厚み方向に加重（図5では横軸としてセパレータにかけた圧力）を加えていくと、初期の時点では、第1のセパレータの厚みは、急速に減少していく。しかしながら、さらに加重を増加させると、第1のセパレータの厚みの変化は徐々に減少し、加重をかけてもほとんど変化しなくなる。ここで、重要な点は、電池を組み立てたとき、セパレータが弾力を有していることであり、扁平型非水系二次電池の場合、電池サイズ、缶厚、缶材など他の設計要素により変化するが、セパレータに与えられる圧力は弱く、低圧力において弾性を有することが重要である。従って、圧力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) に対する第1のセパレータの厚み ( $\text{mm}$ ) の変化率の絶対値（図3では、圧力に対するセパレータの厚み曲線Yの圧力Fにおける接線、例えば、接線Xの傾きの絶対値）をB ( $\text{mm}/(\text{kg}/\text{cm}^2)$ ) としたとき、 $B/A=1$ となる圧力Fが、 $0.050\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上 $1.000\text{ g}/\text{cm}^2$ 以下であり、好ましくは $0.050\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上 $0.700\text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下である。圧力Fが $0.050\text{ kg}/\text{cm}^2$ 未満の場合、電池組立時、セパレータはすでに弾性を失っており、十分なサイクル特性が得られないので好ましくなく、圧力Fが $1.000\text{ kg}/\text{cm}^2$ を越える場合、非常に弾性が強い場合が多く、電池内に組み込むことが困難となるので好ましくない。

#### 【0022】

また、 $2.500\text{ kg}/\text{cm}^2$ の圧力下、すなわち上述の厚みA mmの時の第1のセパレータの空隙率は、40%以上であり、好ましくは50%以上である。40%未満の場合、電解液を十分に保液できず、内部抵抗が高くなったり、又は、十分なサイクル特性が得られないので好ましくない。

#### 【0023】

上記の各条件を満たす第1のセパレータとしては、不織布を用いることが好ましく、この場合、製造が容易である。一般に、電池用不織布は、厚みを整えるために、熱プレス等の手法を用いて最終仕上げを行っている。従来、この厚みだしの工程において、不織布は弾性を失うことが多いが（衣料用に用いる不織布はこの厚みだしの工程がないものもあり、弾性を有する物が多い）、本発明の非水系二次電池に用いられるセパレータは、例えばこの熱プレス等の条件を適切に設定

することにより容易に製造できる。

【0024】

次に、第2のセパレータについてさらに詳細に説明する。第2のセパレータは、孔径が $5\mu\text{m}$ 以下好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下であり、また、空隙率が25%以上、好ましくは30%以上を有する微孔膜であり、孔径等は、電子顕微鏡等を用いて測定可能である。このような微孔膜として、例えば、リチウムイオン電池用として一般に市販されている微孔膜を用いることができる。第2のセパレータを使用する目的は、第1のセパレータの孔径が比較的大きく、空隙率が高いため、製造上、充放電上の微短絡を発生し易いという欠点を補うためである。従って、第2のセパレータの孔径が $5\mu\text{m}$ を越える場合、第1のセパレータの上記欠点を補うことができないので好ましくない。また、空隙率が25%未満の場合、保液が悪く、内部抵抗が上昇するので好ましくない。また、第2のセパレータの厚みは、 $0.05\text{mm}$ 以下であり、例えば $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下のものを用いることができる。これは、厚みが薄すぎると製造が困難であり、厚すぎると電池の内部抵抗が高くなる傾向にあるためである。

【0025】

また、第1及び第2のセパレータの材質は、特に限定されるものではないが、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリアミド、クラフト紙、ガラス等が挙げられるが、ポリエチレン、ポリプロピレンが、コスト、含水などの観点から望ましい。

【0026】

また、第1のセパレータとして、ポリエチレン、ポリプロピレンを用いる場合、第1のセパレータの目付量は、好ましくは $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、より好ましくは $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下であり、さらに好ましくは $8\text{g}/\text{m}^2$ 以上 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下である。セパレータの目付量が $30\text{g}/\text{m}^2$ を越える場合、セパレータが厚くなりすぎたり、又は気孔率が低下し、電池の内部抵抗が高くなるので好ましくなく、 $5\text{g}/\text{m}^2$ 未満の場合、実用的な強度が得られないので好ましくない。

【0027】

また、第1のセパレータ及び第2のセパレータの材質の組み合わせとしては、種々考えられるが、異なった材質のものを組み合わせることが好ましく、この場合、電池熱暴走時のシャットダウン効果がよりよく期待される。

## 【0028】

さらに、第1のセパレータ及び第2のセパレータは、製造上、張り合わせにより一体化することが望ましい。一体化する方法としては、プレスによる機械的張り合わせ、熱ロールによる張り合わせ、薬剤による張り合わせ、接着剤による張り合わせ等が挙げられる。例えば、一方がポリエチレンを主体とし、他方がポリプロピレンを主体とし、これらを組み合わせる場合、熱ロールによりポリエチレン側の表層を溶融させながら張り合わせてもよいし、ポリプロピレンの不織布にポリエチレンの粉末を取り込ませてもよいし、又は、ポリプロピレン繊維の表面をポリエチレンでコートした材料よりなる不織布を熱ロール等で張り合わせてもよい。なお、張り合わせにおいては、上述したセパレータの空隙をつぶすことなく行うことが重要である。

## 【0029】

上記のように構成された非水系二次電池は、家庭用蓄電システム（夜間電力貯蔵、コージェネレーション、太陽光発電等）、電気自動車等の蓄電システム等に用いることができ、大容量且つ高エネルギー密度を有することができる。この場合、エネルギー容量は、好ましくは30Wh以上、より好ましくは50Wh以上であり、且つエネルギー密度は、好ましくは180Wh/l以上、より好ましくは200Wh/lである。エネルギー容量が30Wh未満の場合、或いは、体積エネルギー密度が180Wh/l未満の場合は、蓄電システムに用いるには容量が小さく、十分なシステム容量を得るために電池の直並列数を増やす必要があること、また、コンパクトな設計が困難となることから蓄電システム用としては好ましくない。

## 【0030】

ところで、一般に、蓄電システム用の大型リチウム二次電池（エネルギー容量30Wh以上）においては、高エネルギー密度が得られるものの、その電池設計が携帯機器用小型電池の延長にあることから、直径又は厚さが携帯機器用小型電

池の3倍以上の円筒型、角型等の電池形状とされる。この場合には、充放電時の電池の内部抵抗によるジュール発熱、或いはリチウムイオンの出入りによって活物質のエントロピーが変化することによる電池の内部発熱により、電池内部に熱が蓄積されやすい。このため、電池内部の温度と電池表面付近の温度差が大きく、これに伴って内部抵抗が異なる。その結果、充電量、電圧のバラツキを生じ易い。また、この種の電池は複数個を組電池にして用いるため、システム内での電池の設置位置によっても蓄熱されやすさが異なって各電池間のバラツキが生じ、組電池全体の正確な制御が困難になる。更には、高率充放電時等に放熱が不十分な為、電池温度が上昇し、電池にとって好ましくない状態におかれることから、電解液の分解等による寿命の低下、更には電池の熱暴走の誘起など信頼性、特に、安全性に問題が残されていた。

#### 【0031】

本実施の形態の扁平形状の非水系二次電池は、放熱面積が大きくなり、放熱に有利であるため、上記のような問題も解決することができる。すなわち、本実施の形態の非水系二次電池は、扁平形状をしており、その厚さは、好ましくは12mm未満、より好ましくは10mm未満、さらに好ましくは8mm未満である。厚さの下限については電極の充填率、電池サイズ（薄くなれば同容量を得るためには面積が大きくなる）を考慮した場合、2mm以上が実用的である。電池の厚さが12mm以上になると、電池内部の発熱を十分に外部に放熱することが難しくなること、或いは電池内部と電池表面付近での温度差が大きくなり、内部抵抗が異なる結果、電池内での充電量、電圧のバラツキが大きくなる。なお、具体的な厚さは、電池容量、エネルギー密度に応じて適宜決定されるが、期待する放熱特性が得られる最大厚さで設計するのが、好ましい。

#### 【0032】

また、本実施の形態の非水系二次電池の形状としては、例えば、扁平形状の表裏面が角形、円形、長円形等の種々の形状とすることができ、角形の場合は、一般に矩形であるが、三角形、六角形等の多角形とすることもできる。さらに、肉厚の薄い円筒等の筒形にすることもできる。筒形の場合は、筒の肉厚がここでいう厚さとなる。また、製造の容易性の観点から、電池の扁平形状の表裏面が矩形

であり、図1に示すようなノート型の形状が好ましい。

#### 【0033】

電池ケースとなる上蓋1及び底容器2に用いられる材質は、電池の用途、形状により適宜選択され、特に限定されるものではなく、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム等が一般的であり、実用的である。また、電池ケースの厚さも電池の用途、形状或いは電池ケースの材質により適宜決定され、特に限定されるものではない。好ましくは、その電池表面積の80%以上の部分の厚さ（電池ケースを構成する一番面積が広い部分の厚さ）が0.2mm以上である。上記厚さが0.2mm未満では、電池の製造に必要な強度が得られないことから望ましくなく、この観点から、より好ましくは0.3mm以上である。また、同部分の厚さは、1mm以下であることが望ましい。この厚さが1mmを超えると、電池の内容積が減少し十分な容量が得られないこと、或いは、重量が重くなることから望ましくなく、この観点からより好ましくは0.7mm以下である。

#### 【0034】

上記のように、非水系二次電池の厚さを1.2mm未満に設計することにより、例えば、該電池が30Wh以上の大容量且つ180Wh/lの高エネルギー密度を有する場合、高率充放電時等においても、電池温度の上昇が小さく、優れた放熱特性を有することができる。従って、内部発熱による電池の蓄熱が低減され、結果として電池の熱暴走も抑止することが可能となり信頼性、安全性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

#### 【0035】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

##### （実施例1）

(1)  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  100重量部、アセチレンブラック8重量部、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)3重量部をN-メチルピロリドン(NMP)100重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ20 $\mu\text{m}$ のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。図6は電極の説明図である。本実施例において電極101の塗布面積( $W1 \times W2$ )は



、 $268 \times 178 \text{ mm}^2$ であり、 $20 \mu\text{m}$ の集電体102の両面に $95 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ $t$ は $210 \mu\text{m}$ となっている。また、集電体の一方の短辺の端部部分 $1 \text{ cm}$ は、電極が塗布されておらず、タブ103（厚さ $0.1 \text{ mm}$ 、幅 $6 \text{ mm}$ のアルミ）が溶接されている。

## 【0036】

（2）メソカーボンマイクロビーズ（MCMB、大阪ガスケミカル製、品番6-28）100重量部、PVDF10重量部をNMP90重量部と混合し、負極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ $14 \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、負極を得た。形状は前述の正極と同様であるので、図6を用いて説明する。本実施例において電極101の塗布面積（ $W1 \times W2$ ）は、 $270 \times 180 \text{ mm}^2$ であり、 $14 \mu\text{m}$ の集電体102の両面に $105 \mu\text{m}$ の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ $t$ は $224 \mu\text{m}$ となっている。また、集電体の一方の短辺の端部部分 $1 \text{ cm}$ は、電極が塗布されておらず、タブ103（厚さ $0.1 \text{ mm}$ 、巾 $6 \text{ mm}$ のニッケル）が溶接されている。

## 【0037】

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $119 \mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は（3）項の電極積層体において外側に配置される（図2中101c）。

## 【0038】

（3）本実施例では、表1に示すように、第1のセパレータとしてポリエチレンーポリプロピレン不織布、第2のセパレータとしてポリエチレン微孔膜を用い、正極側が微孔膜になるようにして、図4に示すセパレータと同様に第1及び第2のセパレータを重ね合わせ、上記（1）項で得られた正極8枚、負極9枚（内片面2枚）を図2に示すようにセパレータ104（ポリエチレンーポリプロピレン不織布とポリプロピレン微孔膜とを重ね合わせたもの）を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。このセパレータの特性を表1に示す。

## 【0039】

第1のセパレータの圧力-厚み曲線は、 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ に切断したセパレータを5枚重ね、最初に $0.005 \text{ kg/cm}^2$ 、 $0.025 \text{ kg/cm}^2$ から $0.50$

0 kg/cm<sup>2</sup>までの圧力範囲では0.025 kg/cm<sup>2</sup>おきに、0.500 kg/cm<sup>2</sup>から2.500 kg/cm<sup>2</sup>までの圧力範囲では0.100 kg/cm<sup>2</sup>おきに測定し、図3を用いて説明した方法により、圧力Fを算出した。また、この測定を3回5時間おきに繰り返したが、Fの値及び2.500 kg/cm<sup>2</sup>の圧力下での厚みAはほとんど変化がなかった。

【0040】

(4) 電池の底容器2 (図1参照) は、0.5 mmのSUS304製薄板を深さ5 mmに絞り作成した。また、電池の上蓋1も厚さ0.5 mmのSUS304製薄板で作成した。該上蓋には、SUS304製の正極及び負極端子3、4 (6 mmφ) を取り付けると共に安全弁用穴 (8 mmφ) を設け、正極及び負極端子3、4は、ポリプロピレン製パッキンで上蓋1と絶縁されている。

【0041】

(5) 上記(3)項で作成した電極積層体の各正極タブ103aを正極端子3に、各負極タブ103bを負極端子4に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を底容器2に配置し、絶縁テープで固定し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接した。その後、安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1重量比で混合した溶媒に1 mol/lの濃度にLiPF<sub>6</sub>を溶解した溶液を注液し、厚さ0.1 mmのアルミ箔を用いて蓋を閉めた。上記のようにして、全部で5個の電池を組み立てた。

【0042】

(6) 得られた電池を5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。5個の電池の放電容量は21.1~21.4 Ahであった。放電時の電池の温度上昇は、同容量の箱形電池 (厚み12 mm以上の電池) の場合に比べ少なかった。

【0043】

(7) 上記の5個の電池を用いて上記と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は19.2~20.1 Ahであった。

(実施例2)

第1のセパレータとして表1に示す実施例2のポリプロピレン不織布を用いる以外は実施例1と同様にして電池を作成して組み立てた。電池は5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は21.0 A hであった。該電池を用いて実施例1と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は19.0 A hであった。

(比較例1)

第1のセパレータを用いずに、第2のセパレータとして表1に示す実施例1の第2のセパレータと同様のポリプロピレン微孔膜のみを用い、積層枚数を正極10枚(片側の電極層の厚み105  $\mu$ m)、負極11枚(内片面2枚、片側の電極層の厚み110  $\mu$ m)に変更する以外は、実施例1と同様にして電池を作成して組み立てた。電池は5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は25.2 A hであった。該電池を用いて実施例1と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は19.0 A hであった。

【0044】

該セパレータは、例えば18650型円筒電池に用いられているものであり、該円筒型電池においては、初期10サイクルでのサイクル劣化は90%以上である。しかしながら、扁平型電池に用いた場合、実施例1に比べ、セパレータが薄く積層枚数が多いため、初期容量は高いが、10サイクル目までに大きくサイクル劣化した。

(比較例2)

第2のセパレータを用いずに、第1のセパレータとして表1に示す実施例1の第1のセパレータと同様のポリエチレン-ポリプロピレン不織布のみを用い、積層枚数を正極8枚(片側の電極層の厚み105  $\mu$ m)、負極9枚(内片面2枚、片側の電極層の厚み110  $\mu$ m)に変更する以外は、実施例1と同様にして5個の電池を作成して組み立てた。電池は5 Aの電流で4.1 Vまで充電し、その後4.1 Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10 Aの定電流で2.5 Vまで放電した。放電容量は、3個が23.1~23.3 A h

であったが、残りの2個は、19.5Ah及び14.3Ahとなり、微細な短絡があった。比較例2では、第2のセパレータを用いないため、実施例1に比べ、電極充填率が向上し、初期容量は高いが、微短絡を起こしやすかった。

(比較例3)

第1のセパレータとして表1に示す比較例3のポリプロピレン不織布(圧力Fは $0.025\text{kg/cm}^2$ を越え $0.050\text{kg/cm}^2$ 未満)を用いる以外は実施例1と同様にして電池を作成して組み立てた。電池は5Aの電流で4.1Vまで充電し、その後4.1Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、10Aの定電流で2.5Vまで放電した。放電容量は19.0Ahであった。該電池を用いて実施例1と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は15.4Ahであった。

【0045】

該第1のセパレータは、気孔率及び厚みも実施例1の第1のセパレータと同様であるが、弾性を有していないため、扁平型電池に用いた場合、実施例1に比べ、初期容量及び10サイクル目までサイクル特性が共に悪かった。

(比較例4)

第1のセパレータとして表1に示す比較例4のガラス不織布を用い、積層枚数を正極6枚、負極7枚(内片面2枚)に変更する以外は実施例1と同様にして電池を作成して組み立てた。電池は4Aの電流で4.1Vまで充電し、その後4.1Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、8Aの定電流で2.5Vまで放電した。放電容量は16.0Ahであった。該電池を用いて実施例1と同一条件で充放電を10サイクル繰り返した時の容量は15.5Ahであった。

【0046】

該セパレータは十分な弾性を有しており、10サイクル経過時の容量保持率は実施例1等と同等であるが、厚みが厚いため十分な容量が得られなかった。

【0047】

【表 1】

	セパレータ	材質	厚みA (mm)	圧力F (kg/cm <sup>2</sup> )	2.5kg/cm <sup>2</sup> 下の空隙率 (%)	目付量 (g/m <sup>2</sup> )
実施例 1	第 1 のセパレータ	ポリエチレン-ポリ プロピレン不織布	0.087	0.500	89.1	13.7
	第 2 のセパレータ	ポリエチレン微孔膜	0.025	<0.025	41.0	15.5
実施例 2	第 1 のセパレータ	ポリプロピレン不織布	0.072	0.050~ 0.075	83.0	13.1
比較例 3	第 1 のセパレータ	ポリプロピレン不織布	0.100	0.025< <0.050	73.0	32
比較例 4	第 1 のセパレータ	ガラス不織布	0.232	0.200	>90	—

【0048】

【発明の効果】

以上から明らかな通り、本発明によれば、扁平型電池、特に、大容量且つ高体積エネルギー密度を有する扁平型電池において、特定の弾性を有する2種以上のセパレータを用いることにより、サイクル特性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態の蓄電システム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示す図である。

【図2】

図1に示す電池の内部に収納される電極積層体の構成を示す側面図である。

【図3】

図1に示す非水系二次電池に用いられるセパレータの一例の側面図及び斜視図を示す図である。

【図4】

図1に示す非水系二次電池に用いられるセパレータの他の一例の側面図及び斜視図を示す図である。

【図5】

セパレータの厚み方向に圧力をかけながらセパレータの厚みを測定した結果を示す図である。

【図6】

本発明の非水系二次電池の実施例に用いた電極の説明図である。

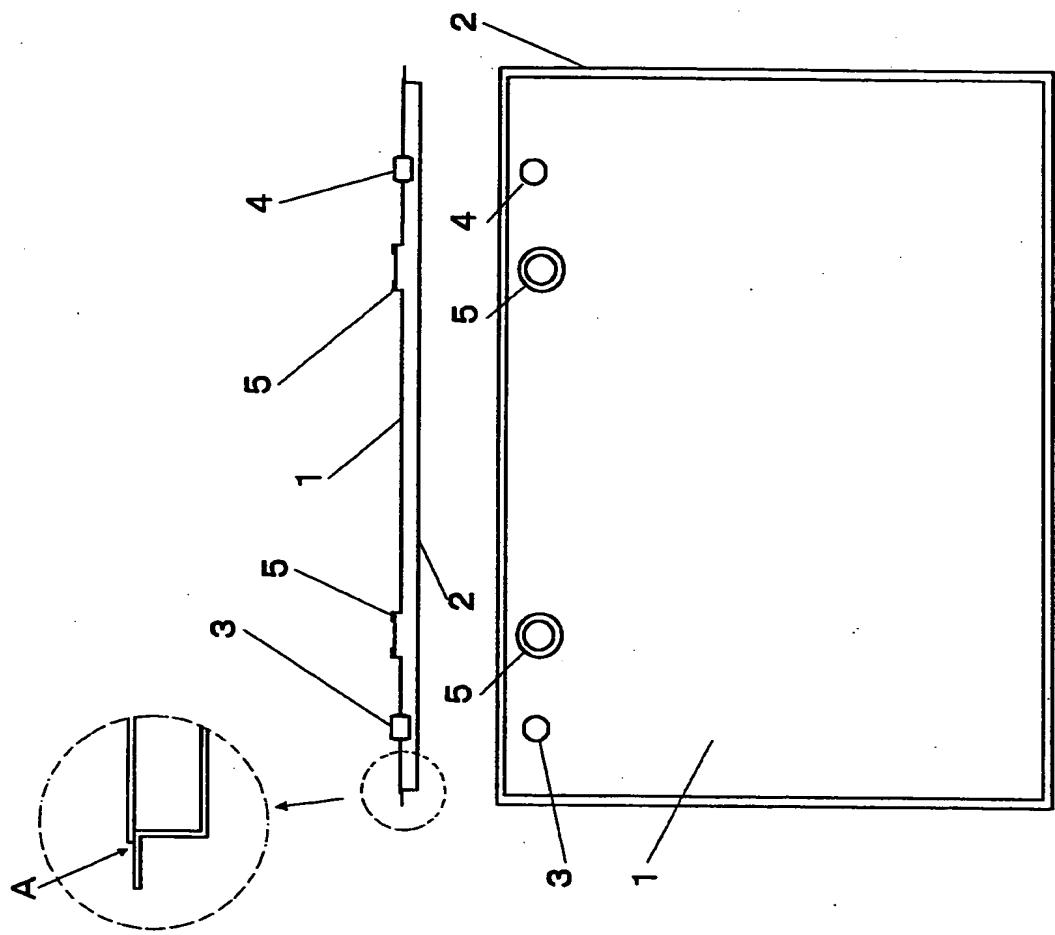
【符号の説明】

- 1 上蓋
- 2 底容器
- 3 正極端子
- 4 負極端子
- 5 安全弁
- 101 電極
- 101a 正極（両面）

- 101b 負極（両面）
- 101c 負極（片面）
- 102 集電体
- 103 タブ
- 103a 正極タブ
- 103b 負極タブ
- 104 セパレータ
- 104a 第1のセパレータ
- 104b 第2のセパレータ

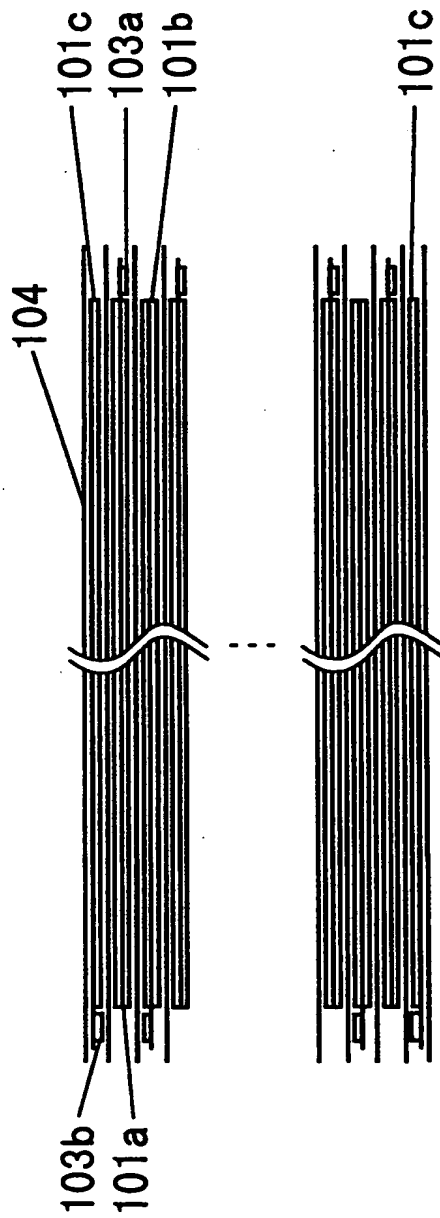
【書類名】 図面

【図 1】

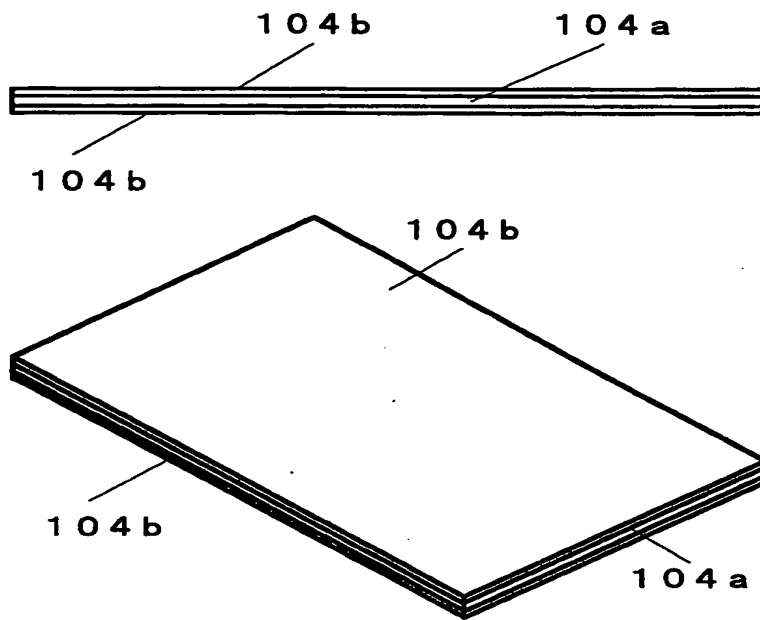




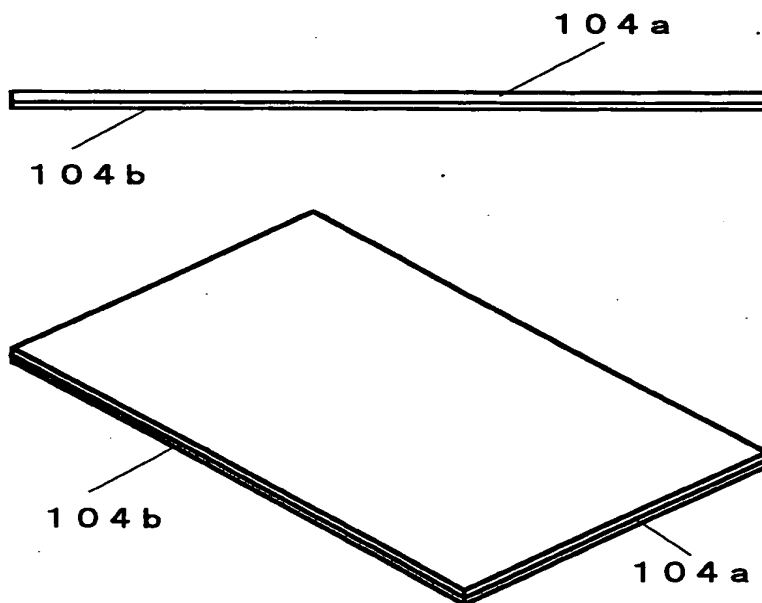
【図2】



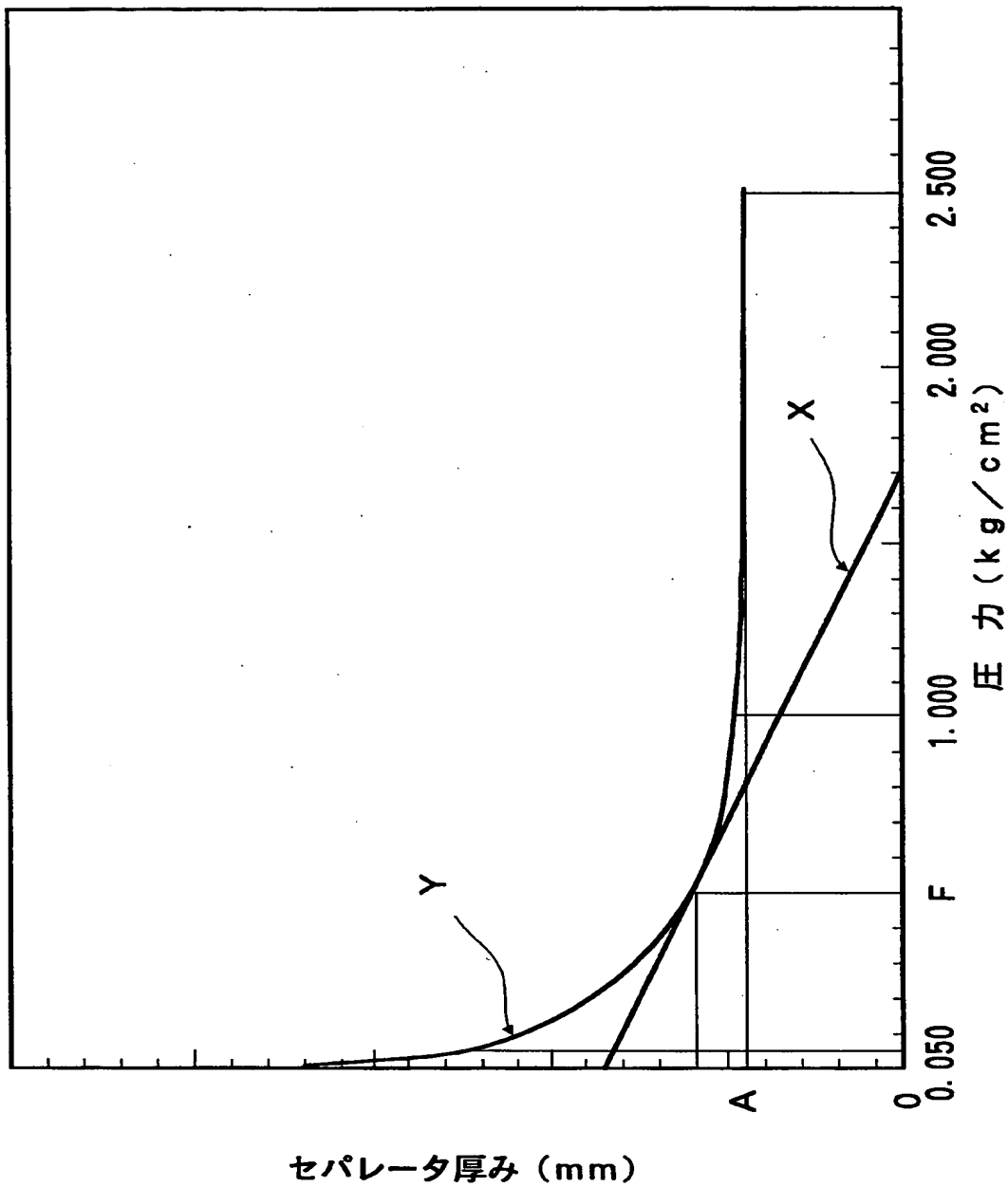
【図3】



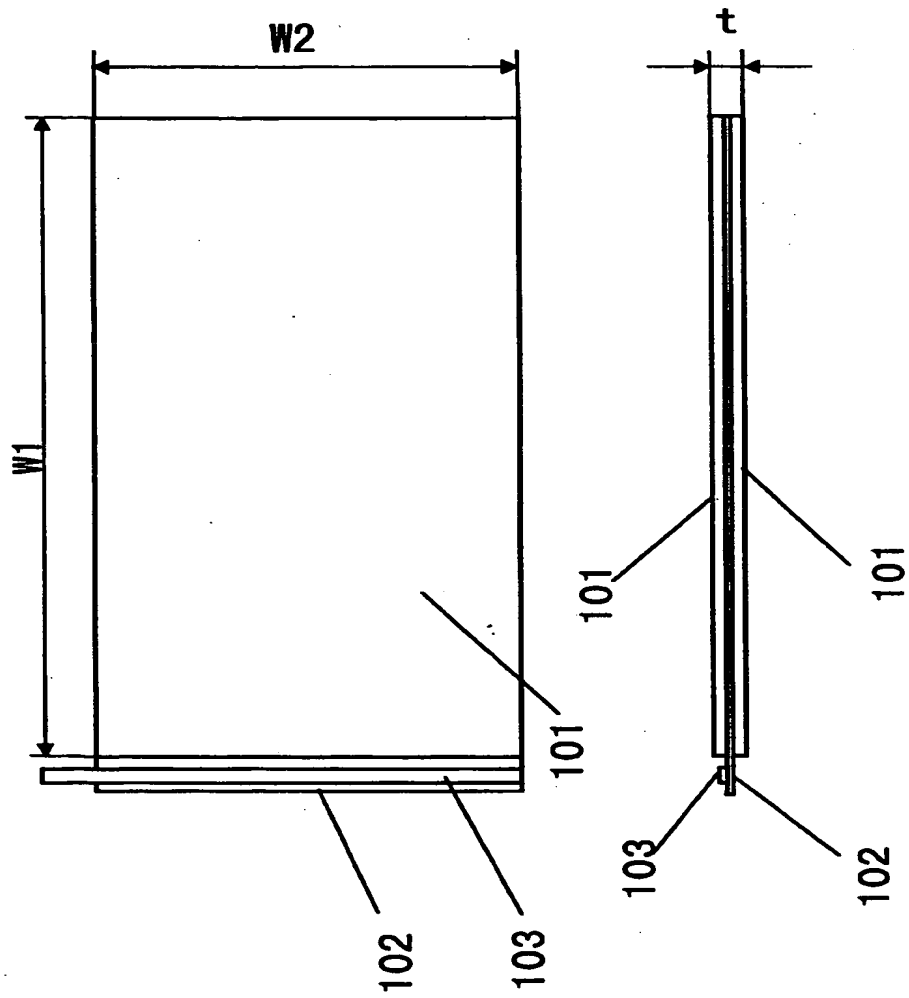
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクル特性に優れた扁平形状の非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム塩を含む非水系電解質を備えた扁平形状の非水系二次電池に、セパレータとして、第1及び第2のセパレータ104a、104bを用い、第1のセパレータ104aは、 $2.5\text{ kg/cm}^2$ の圧力をセパレータの厚み方向に作用させたとき、その厚みAが、 $0.02\text{ mm}$ 以上 $0.15\text{ mm}$ 以下であり、且つ、その空隙率が40%以上であり、さらに、圧力( $\text{kg/cm}^2$ )をその厚み方向に作用させたときの圧力( $\text{kg/cm}^2$ )に対するその厚み( $\text{mm}$ )の変化率を $B(\text{mm}/(\text{kg/cm}^2))$ としたとき、 $B/A=1$ となる圧力Fが、 $0.05\text{ kg/cm}^2$ 以上 $1\text{ kg/cm}^2$ 以下であり、第2のセパレータ104bとして、厚さが $0.05\text{ mm}$ 以下であり、孔径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、空隙率が25%以上である微孔膜を用いる。

【選択図】 図4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000284]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

氏 名 大阪瓦斯株式会社